

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT/JP00/06971

日 本 国 特 許 庁

06.11.00

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 22 DEC 2000

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年10月 5日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第284360号

出 願 人

Applicant (s):

松下電器産業株式会社

JP00/6971

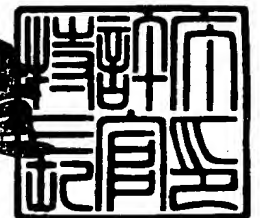
EKU

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年12月 8日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3101379

【書類名】 特許願

【整理番号】 2036410292

【提出日】 平成11年10月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 11/00  
H05B 33/00  
H01L 33/00

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
                                会社内

    【氏名】 松尾 三紀子

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
                                会社内

    【氏名】 佐藤 徹哉

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
                                会社内

    【氏名】 杉浦 久則

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
                                会社内

    【氏名】 久田 均

【特許出願人】

    【識別番号】 000005821

    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100097445

    【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【プルーフの要否】 不要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機発光素子及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方が多孔質化された有機発光素子であって、多孔質有機層の表面に発光分子が分散されてなることを特徴とする有機発光素子。

【請求項 2】 陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方が多孔質化された有機発光素子であって、多孔質有機層内に発光分子が分散されてなることを特徴とする有機発光素子。

【請求項 3】 有機層の多孔質内に、電荷輸送材料を充填してなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機発光素子。

【請求項 4】 陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方が多孔質化された有機発光素子であって、多孔質有機層の表面に発光分子が分散され、前記有機層の多孔質表面に電荷輸送材料からなる平坦化層を有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項 5】 陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方が多孔質化された有機発光素子であって、多孔質有機層内に発光分子が分散され、前記有機層の多孔質表面に電荷輸送材料からなる平坦化層を有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項 6】 陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方が粗面化された有機発光素子であって、粗面化された有機層の表面に発光分子が分散されてなることを特徴とする有機発光素子。

【請求項 7】 陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるい

は両方が粗面化された有機発光素子であって、粗面化された有機層の表面近傍に発光分子が分散されてなることを特徴とする有機発光素子。

【請求項 8】 有機層の粗表面に、電荷輸送材料からなる平坦化層を有することを特徴とする請求項 6 または 7 記載の有機発光素子。

【請求項 9】 有機層が有機高分子からなることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 10】 有機層が溶媒処理後、乾燥処理により多孔質化されていることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 11】 有機層がドライエッチングにより粗面化されていることを特徴とする請求項 6 あるいは 7 記載の有機発光素子。

【請求項 12】 陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子の製造方法において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方を多孔質化し、多孔質表面に発光分子を分散した後、多孔質内を電荷輸送材料で充填することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項 13】 陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子の製造方法において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方を多孔質化し、多孔質表面に発光分子を分散し、多孔質有機層内に発光分子を浸透させた後、多孔質内を電荷輸送材料で充填することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項 14】 陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子の製造方法において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方を多孔質化し、多孔質表面に発光分子を分散した後、電荷輸送材料からなる平坦化層を形成することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項 15】 陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子の製造方法において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方を多孔質化し、多孔質表面に発光分子を分散し、多孔質有機層内に発光分子を浸透させた後、電荷輸送材料からなる平坦化層を形成することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項 16】 有機層の形成において、溶媒処理後、乾燥処理により多孔質

化することを特徴とする請求項 1 2 ～ 1 5 のいずれかに記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項 1 7】 陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子の製造方法において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方を粗面化し、粗表面に発光分子を分散した後、電荷輸送材料からなる平坦化層を形成することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項 1 8】 陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子の製造方法において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方を粗面化し、粗表面に発光分子を分散し、粗表面近傍に発光分子を浸透させた後、電荷輸送材料からなる平坦化層を形成することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項 1 9】 有機層の形成において、ドライエッチングにより粗面化することを特徴とする請求項 1 7 あるいは 1 8 記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項 2 0】 発光分子の分散において、発光分子を蒸着法により分散することを特徴とする請求項 1 2 ～ 1 8 のいずれかに記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項 2 1】 発光分子の浸透において、発光分子を蒸気処理により有機層内部に浸透させることを特徴とする請求項 1 3 あるいは 1 5 あるいは 1 8 記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項 2 2】 発光分子の分散及び浸透において、発光分子を可溶性溶媒に溶解し、その溶液による蒸気処理により、有機層内部に分散、浸透させることを特徴とする請求項 1 3 あるいは 1 5 あるいは 1 8 記載の有機発光素子の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0 0 0 1】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、発光ディスプレイや液晶ディスプレイ用バックライト等として用いられる表示素子に関するものである。

##### 【0 0 0 2】



## 【従来の技術】

エレクトロルミネッセンス (E L) パネルは視認性が高く、表示能力に優れ、高速応答も可能という特徴を持っている。近年、有機化合物を構成材料とする有機発光素子について報告がなされた (例えば、関連論文 アプライド・フィジックス・レターズ、第 5 1 巻 9 1 3 頁 1 9 8 7 年 (Applied Physics Letters, 51, 1987, P. 913.))。この報告では低分子の蒸着膜からなるホール輸送層と有機発光層の積層構造により、低電圧、高輝度発光の有機発光素子を実現した。発光材料としてはトリス (8-キノリノール) アルミニウム錯体 (以下 A l q) を用いており、高い発光効率と、電子輸送を合わせ持つ優れた発光物質である。

## 【0 0 0 3】

また、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス、第 6 5 巻 3 6 1 0 頁 1 9 8 9 年 (Journal of Applied Physics, 65, 1989, p. 3610.) には有機発光層を形成する A l q にクマリン誘導体や D C M 1 等の蛍光色素をドーブした素子を作成し、色素の適切な選択により発光色が変わることを見いだした。さらに、発光効率も非ドーブに比べ上昇することを明らかにした。

## 【0 0 0 4】

一方、有機高分子からなる有機発光素子についても、その製造方法において、塗布、印刷などコストの低下や大型化につながる可能性を内在していることから注目されている。高分子系の有機発光素子は、高分子の主鎖あるいは側鎖に発光基を有する発光性高分子からなるものと、高分子中に発光材料を分散した分散系のものの概ね 2 種類に分けられる。高分子系の高効率化の手段として、上記の T a n g らの報告による低分子系と同様に、発光層、電荷輸送層等個々の機能を分離した層を積層することが有効であると言われている。

## 【0 0 0 5】

## 【発明が解決しようとする課題】

低分子系における材料の選定条件として、蒸着できることが必須条件となる。またある程度の分子量を有するガラス転移点の高い材料でなければ耐久性に優れた素子は得られない。しかしながら、成膜性あるいは蒸着膜安定性に優れた材料であっても電荷輸送特性や発光特性の優れた材料は数多く存在する。蒸着膜の

安定性に欠ける材料については、これを活用する手段として、膜安定性に優れた材料との共蒸着法あるいはドーピング法が挙げられるが、低分子量では蒸着量の計測が困難なため含有量等が制御不能となる。このように、低分子系では有機材料が豊富に存在しながら、選択の幅を狭めているという課題があった。

#### 【 0 0 0 6 】

また、これらを活かすには、高分子中に分散する方法あるいは発光基として高分子の主鎖あるいは側鎖に組み込む方法が有効であるが、発光効率等については未だ実用領域に至っていない。これは、高分子層内全体に発光サイトが分散するため、ホールと電子の注入及び輸送のバランスがとりにくく、その結果、再結合確率が低下し、十分な発光効率を得られないためである。従って、高効率化の手段としては、ホールと電子の再結合領域をある特定領域に集約することが糸口となる。前述したとおり機能分離した層を積層する方法が有効であるが、塗布形成される高分子系においては、上に積層する第 2 層目の高分子溶液に含まれる溶媒は、成膜した第 1 層を溶解しない溶媒を選択しなければならない。また、積層膜の数が多くなるほど溶媒選択及び選択した溶媒に可溶性材料を選択する必要が生じる。その結果、材料選択の幅をさらに狭めてしまい、効果的な高効率化を実現できないという課題があった。

#### 【 0 0 0 7 】

##### 【課題を解決するための手段】

そこで我々は、従来有機層全体に拡散していた発光領域をある特定領域に集約すると共に発光領域の表面積を増大させることが高分子系有機発光素子の高効率化につながるという考えに基づき、多孔質化あるいは粗面化された高分子膜の表面近傍に発光分子を分散させることにより、高輝度発光を実現することができ、前記課題を解決するに至った。

#### 【 0 0 0 8 】

具体的には、本願の請求項 1 の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方が多孔質化された有機発光素子であって、多孔質有機層の表面に発光分子が分散されてなることを特徴とする有機発光素子

が提供される。

【0009】

本願の請求項2の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方が多孔質化された有機発光素子であって、多孔質有機層内に発光分子が分散されてなることを特徴とする有機発光素子が提供される。

【0010】

本願の請求項3は、請求項1または2記載の有機層の多孔質内に、電荷輸送材料を充填するとしたものである。

【0011】

本願の請求項4の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方が多孔質化された有機発光素子であって、多孔質有機層の表面に発光分子が分散され、前記有機層の多孔質表面に電荷輸送材料からなる平坦化層を有することを特徴とする有機発光素子が提供される。

【0012】

本願の請求項5の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方が多孔質化された有機発光素子であって、多孔質有機層内に発光分子が分散され、前記有機層の多孔質表面に電荷輸送材料からなる平坦化層を有することを特徴とする有機発光素子が提供される。

【0013】

本願の請求項6の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方が粗面化された有機発光素子であって、粗面化された有機層の表面に発光分子が分散されてなることを特徴とする有機発光素子が提供される。

【0014】

本願の請求項7の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有

する有機発光素子において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方が粗面化された有機発光素子であって、粗面化された有機層の表面近傍に発光分子が分散されてなることを特徴とする有機発光素子が提供される。

【0015】

本願の請求項 8 は、請求項 6 または 7 記載の有機層の粗表面に、電荷輸送材料からなる平坦化層を有するとしたものである。

【0016】

本願の請求項 9 は、請求項 1 ～ 8 記載の有機層が有機高分子からなるとしたものである。

【0017】

本願の請求項 10 は、請求項 1 ～ 5 記載の有機層が溶媒処理後、乾燥処理により多孔質化されているとしたものである。

【0018】

本願の請求項 11 は、請求項 6 あるいは 7 記載の有機層がドライエッチングにより粗面化されているとしたものである。

【0019】

本願の請求項 12 の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子の製造方法において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方を多孔質化し、多孔質表面に発光分子を分散した後、多孔質内を電荷輸送材料で充填することを特徴とする有機発光素子の製造方法が提供される。

【0020】

本願の請求項 13 の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子の製造方法において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方を多孔質化し、多孔質表面に発光分子を分散し、多孔質有機層内に発光分子を浸透させた後、多孔質内を電荷輸送材料で充填することを特徴とする有機発光素子の製造方法が提供される。

【0021】

本願の請求項 1 4 の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子の製造方法において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方を多孔質化し、多孔質表面に発光分子を分散した後、電荷輸送材料からなる平坦化層を形成することを特徴とする有機発光素子の製造方法が提供される。

【 0 0 2 2 】

本願の請求項 1 5 の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子の製造方法において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方を多孔質化し、多孔質表面に発光分子を分散し、多孔質有機層内に発光分子を浸透させた後、電荷輸送材料からなる平坦化層を形成することを特徴とする有機発光素子の製造方法が提供される。

【 0 0 2 3 】

本願の請求項 1 6 は、有請求項 1 2 ～ 1 5 記載の機層の形成において、溶媒処理後、乾燥処理により多孔質化するとしたものである。

【 0 0 2 4 】

本願の請求項 1 7 の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子の製造方法において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方を粗面化し、粗表面に発光分子を分散した後、電荷輸送材料からなる平坦化層を形成することを特徴とする有機発光素子の製造方法が提供される。

【 0 0 2 5 】

本願の請求項 1 8 の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機層を有する有機発光素子の製造方法において、前記有機層の陽極側あるいは陰極側の少なくともどちらか一方あるいは両方を粗面化し、粗表面に発光分子を分散し、粗表面近傍に発光分子を浸透させた後、電荷輸送材料からなる平坦化層を形成することを特徴とする有機発光素子の製造方法が提供される。

【 0 0 2 6 】

本願の請求項 1 9 は、請求項 1 7 あるいは 1 8 記載の有機層の形成において、ドライエッチングにより粗面化するとしたものである。

【0 0 2 7】

本願の請求項 2 0 は、請求項 1 2～1 8 記載の発光分子の分散において、発光分子を蒸着法により分散するとしたものである。

【0 0 2 8】

本願の請求項 2 1 は、請求項 1 3 あるいは 1 5 あるいは 1 8 記載の発光分子の浸透において、発光分子を蒸気処理により有機層内部に浸透させるとしたものである。

【0 0 2 9】

本願の請求項 2 2 は、請求項 1 3 あるいは 1 5 あるいは 1 8 記載の発光分子の分散及び浸透において、発光分子を可溶性溶媒に溶解し、その溶液による蒸気処理により、有機層内部に分散、浸透させるとしたものである。

【0 0 3 0】

【発明の実施の形態】

以下本発明の実施の形態について説明する。

【0 0 3 1】

図 1 は、本発明の有機発光素子の一例を示す断面図である。

【0 0 3 2】

図 1 における有機発光素子は、陽極 5 上に、多孔質化された有機層 4 を形成し、発光分子 3 を分散した後、平坦化層 2 を形成し、陰極 1 を積層したものである。

【0 0 3 3】

本願請求項 1～1 1 は有機発光素子の発光領域に関するものである。発光分子を、多孔質化あるいは粗面化により表面積を増大させた発光領域に集約することにより、効率よく発光させることができる。また、多孔質内部に電荷輸送材料を充填することにより、あるいは多孔質有機層表面もしくは有機層の粗表面に電荷輸送材料からなる平坦化層を設けることにより、近接する電極との接合面を平滑に保持し、リークを防止すると共にホールあるいは電子の注入及び輸送を効率よく行える。

【0 0 3 4】

発光分子としては、クマリン 6 や DCM、フェノキサゾン 9 といったレーザー色素のような量子効率が 1 に近い色素が好ましい。この他にナフタレン、アントラセン、ピレン、ナフタセン等の縮合環及びその誘導体も好ましく、例えばルブレンも量子効率は 1 に近く有能な発光材料である。また上記 Alq やその誘導体、ベリリウムベンゾキノリン等の金属錯体も好ましい。

## 【0035】

多孔質内部に充填するあるいは平坦化層を構成する電荷輸送材料は、多孔質化あるいは粗面化される有機層が輸送する電荷とは逆極性の電荷を輸送する必要がある。多孔質化あるいは粗面化される有機層がホール輸送性有機層として形成された場合には、電子輸送材料が選ばれ、逆に、電子輸送性有機層として形成された場合には、ホール輸送材料が選ばれる。電子輸送材料としては、多孔質内部あるいは粗面化部分に入りやすい低分子系材料が好ましく、Alq、トリス（4-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム等の金属錯体、4, 4, 8, 8-テトラキス（1H-ピラゾール-1-イル）ピラザボール等の電子不足化合物、3-（2'-ベンゾチアゾリル）-7-ジエチルアミノクマリン等が好ましい。また、バソクプロイン、トリアゾール誘導体等のホールブロック機能を有する材料も好ましい。ホール輸送材料としては、トリフェニルアミンを基本骨格として持つ誘導体が好ましい。例えば、特開平 7-126615 号公報記載のテトラフェニルベンジジン化合物、トリフェニルアミン 3 量体、ベンジジン 2 量体、特開平 8-48656 号公報記載の種々のトリフェニルジアミン誘導体、特開平 7-65958 号公報記載の MTPD（通称 TPD）が好ましい。

## 【0036】

また、多孔質内部に充填するあるいは粗表面を平滑化する領域を 10 nm 程度とする場合には、電荷注入材料に置き換えることもできる。電子注入材料としては、特願平 11-214712 号公報記載のジリチウムフタロシアニン、ジソディウムフタロシアニン、マグネシウムポルフィン、4, 4, 8, 8-テトラキス（1H-ピラゾール-1-イル）ピラザボール等が好ましい。ホール注入材料としては、銅フタロシアニン、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅等が好ましい。

【0037】

多孔質内部あるいは粗面化部分に充填する材料は、上記低分子材料の他、高分子材料も選ぶことができるが、塗布だけでは十分に充填できない恐れがあるので、塗布後、ガラス転移点程度の熱処理等、細部に浸透させる手段を施す必要がある。

【0038】

有機層を構成する材料としては、多孔質化あるいは粗面化を考慮すると有機高分子が好ましい。粗面化はドライエッチング処理が可能なので低分子系有機化合物も選択することができるが、特に多孔質化する場合はウェットエッチング処理されることから高分子系有機化合物が選ばれる。

【0039】

有機層を構成する有機高分子としては、ポリ-p-フェニレンビニレン (PPV)、ポリビニルカルバゾール (PVK)、ポリメチルメタクリレート (PMA)、ポリフルオレン等とその誘導体等、汎用的な材料を用いることができる。さらに、電荷輸送特性を向上させることを目的として、電子輸送材料やホール輸送材料を混合してもよく、前述したような汎用的な材料を利用することができる。

【0040】

有機層の膜厚は、10～1000nmとすることが好ましい。多孔質化または粗面化される領域は有機層全体の厚みに対し1/3程度以内が好ましく、特に5～50nmが好ましい。塗布型の有機層においては、電荷の注入及び輸送の観点からまず均一な膜を成膜する必要がある。有機高分子膜はミクロに見た場合は疎であるが、ここで言う均一な膜とはマクロに見た場合のことをいい、成膜された表面は少なくとも表面粗さ5nm以内におさめる必要がある。有機高分子膜の多孔質化あるいは粗面化とは、その均一に成膜された膜の表面粗さをさらに増加させるものである。

【0041】

本願請求項12～22は有機発光素子を多孔質化あるいは粗面化して形成する製造方法に関するものである。



## 【0042】

まず、多孔質化の方法であるが、有機層を形成する有機高分子と、多孔質化のため溶出可能な有機材料との2種類を溶媒に溶かし塗布膜を形成した後、加熱乾燥あるいは風乾等により乾燥させる。有機高分子は不溶で有機材料のみが可溶な溶媒で処理することにより、有機材料のみを溶出し、有機材料の存在していた部分を空洞化することによって有機高分子層の多孔質化を行う。このように有機層を塗布形成後の処理において、溶解度の差を利用する方法の他に、紫外線照射によって有機高分子を硬化させることにより不溶化する方法、加熱処理によって硬化させ不溶化する方法などがある。有機高分子と共に混合する有機材料の割合は10～50%が好ましく、さらには20～30%が好ましい。また選ばれる有機材料は有機高分子の他、溶媒の選択が広がるように低分子量化したオリゴマー等を使用することができる。

## 【0043】

次に、粗面化の方法であるが、ドライエッチングが好ましい。酸素ガスを導入したリアクティブイオンエッチング(RIE)等が挙げられる。バレル型、平行平板型等の汎用的な型式で行ってよく、また有機層の状態によってはArガス等も同時に導入するなどしてよい。

## 【0044】

発光分子の分散については蒸着方法が好ましい。また溶液状にして蒸気処理することも可能である。多孔質化有機層もしくは粗面化有機層の内部に浸透させる方法としても、発光分子分散後、蒸気処理を行うことが好ましい。

## 【0045】

有機発光素子は、少なくとも一方の電極を透明ないし半透明にすることにより、面発光を取り出すことが可能となる。通常、正孔注入電極としての陽極にはITO(インジウム錫酸化物)膜を用いることが多い。他に、酸化錫、Ni, Au, Pt, Pd等が挙げられる。ITO膜はその透明性を向上させ、あるいは抵抗率を低下させる目的で、スパッタ、エレクトロンビーム蒸着、イオンプレーティング等の成膜方法が採用されている。また、膜厚は必要とされるシート抵抗値と可視光透過率から決定されるが、有機発光素子では比較的駆動電流密度が高いた

め、シート抵抗値を小さくするため100nm以上の厚さで用いられることが多い。

【0046】

電子注入電極としての陰極には、Tangらの提案したMgAg合金あるいはAlLi合金など、仕事関数が低く電子注入障壁の低い金属と、比較的工作関数が大きく安定な金属との合金が用いられることが多い。また、仕事関数の低い金属を有機層側に成膜し、この低仕事関数金属を保護する目的で、仕事関数の大きな金属を厚く積層してもよく、Li/Al、LiF/Alのような積層電極を用いることができる。これら陰極の形成には蒸着法やスパッタ法が好ましい。また、ジリチウムフタロシアニン、ジソディウムフタロシアニン、マグネシウムポルフィン、4,4,8,8-テトラキス(1H-ピラゾール-1-イル)ピラザボール等の電子注入材料を用いた場合には、仕事関数が大きく安定な金属のみで電極を構成できるので、酸化等の反応を受けにくく、寿命特性を向上できる。

【0047】

基板は、上述した薄膜を積層した有機発光素子を担持できるものであれば良く、また、有機層内で生じた発光を取り出せるように透明ないし半透明の材料であれば良く、コーニング1737等のガラス、あるいはポリエステルその他の樹脂フィルム等を用いる。

【0048】

次に具体的な実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

【0049】

(実施例1)

ポリビニルカルバゾールと低重合度のブチラル樹脂(積水化学工業株式会社製、エスレックB、品番BL-S)を重量比80:20の割合でトルエンに溶解した溶液を、ITOを成膜したガラス基板上にスピンコートし膜厚100nmの有機層を得た。有機層を形成したITO基板をN,N-ジメチルホルムアミド中に浸漬しエスレックBのみを溶解除去した後、200℃の加熱乾燥を行い、多孔質化有機層を得た。真空槽内で室温まで戻した後、発光分子としてレーザ色素クマリン6を0.01nm/sの蒸着速度で10秒間抵抗加熱による真空蒸着法

により分散した。引き続き、電子注入材料として 4, 4, 8, 8-テトラキス(1H-ピラゾール-1-イル)ピラザボールを 0.1 nm/s の蒸着速度で 1 分間蒸着した。最後に Al 電極を 1 nm/s の蒸着速度で膜厚約 100 nm に形成し、有機発光素子を得た。この素子の断面を SEM で観察したところ、直径 3 ~ 6 nm 程度の多孔質膜が形成され、多孔質部分を電子注入材料が充填していることを確認した。この素子に直流電圧を印可して評価したところ、クマリン 6 の緑色発光が得られた。効率は 8.0 cd/A で、安定に光り続けた。

## 【0050】

## (実施例 2)

実施例 1 の電子注入材料の蒸着において、多孔質内を充填する代わりに平坦化層を設けることを目的として、4, 4, 8, 8-テトラキス(1H-ピラゾール-1-イル)ピラザボールを 0.1 nm/s の蒸着速度で 2 分間蒸着し平坦化層を得た以外は実施例 1 と同様に有機発光素子を作製した。この素子の断面を SEM で観察したところ、直径 3 ~ 6 nm 程度の多孔質膜上に、平坦化層が形成されていることを確認した。この素子に直流電圧を印可して評価したところ、クマリン 6 の緑色発光が得られた。効率は 8.2 cd/A で、安定に光り続けた。

## 【0051】

## (実施例 3)

ポリビニルカルバゾールをトルエンに溶解した溶液を、ITO を成膜したガラス基板上にスピンコートし膜厚 100 nm の有機層を得た。有機層を形成した ITO 基板を、平行平板型のドライエッチング装置中で、酸素流量 60 sccm、圧力 40 mTorr、高周波出力 100 W の条件で 1 分間の粗面化処理を行った後、真空槽内に配置した。発光分子としてレーザ色素クマリン 6 を 0.01 nm/s の蒸着速度で 10 秒間抵抗加熱による真空蒸着法により分散した。引き続き、電子注入材料として 4, 4, 8, 8-テトラキス(1H-ピラゾール-1-イル)ピラザボールを 0.1 nm/s の蒸着速度で 2 分間蒸着した。最後に Al 電極を 1 nm/s の蒸着速度で膜厚約 100 nm に形成し、有機発光素子を得た。この素子の断面を SEM で観察したところ、有機層には ±3 nm 程度の粗表面が形成され、電子注入材料による平坦化層が形成されていることを確認した。こ

の素子に直流電圧を印可して評価したところ、クマリン 6 の緑色発光が得られた。効率は  $7.5 \text{ cd/A}$  で、安定に光り続けた。

# 【0052】

## （比較例 1）

ポリビニルカルバゾールと電子輸送材料として 2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾールと発光材料としてクマリン 6 を重量比 100 : 40 : 0.2 の割合でトルエン : THF = 1 : 1 混合溶媒中に溶解した溶液を、ITO を成膜したガラス基板上にスピナーで塗布し、膜厚 100 nm の有機層を形成した。この上に電子注入電極として 1 nm の Li と Al からなる陰極を 100 nm 形成し、有機発光素子を得た。この素子に直流電圧を印可して評価したところ、クマリン 6 の緑色発光が得られ、効率は  $3.2 \text{ cd/A}$  であった。

# 【0053】

## 【発明の効果】

以上のように本発明は、高分子系有機発光素子において、従来有機層全体に拡散していた発光領域をある特定領域に集約し、発光分子の存在するホールと電子の再結合領域を多孔質化あるいは粗面化し表面積を増大させることにより、高輝度発光を実現することができる。

## 【図面の簡単な説明】

### 【図 1】

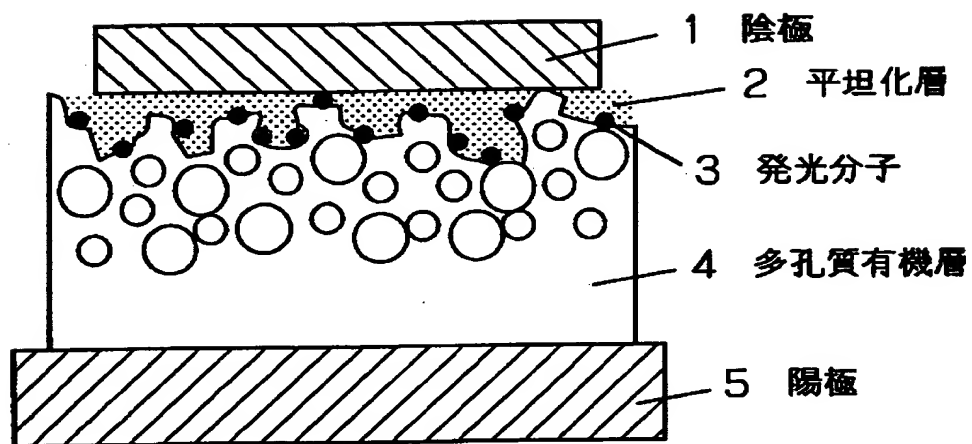
多孔質化有機層上に平坦化層を設けた有機発光素子の断面図

### 【符号の説明】

- 1 陰極
- 2 平坦化層
- 3 発光分子
- 4 多孔質有機層
- 5 陽極

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高分子系有機発光素子は、高分子層内全体に発光基あるいは発光分子が分散しているため、ホールと電子の注入及び輸送のバランスがとりにくく、その結果、再結合確率が低下し、十分な発光効率が得られないという課題があった。

【解決手段】 発光領域をある特定領域に集約すると共に発光領域の表面積を多孔質化あるいは粗面化によって増大させることにより高輝度発光も実現することができる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**